الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التربية الوطنية **المقاطعة الأولى: المدية + الجزائر ش+ تندوف + تمنراست**

امتحان بكالوريا تجريبي التعليم الثانوي **المقاطعة الرابعة: الجزائر وسط +الجزائر غ + تيبازة + اليزي**

الشعبة: تقني رياضي **دورة: ماي 2021**

اختبار في مادة: التكنولوجيا (هندسة الطرائق) **المدة: 04 سا و 30 د**

على المترشح أن يختار أحد الموضوعين الآتيين

الموضوع الاول

يحتوي الموضوع الأول على 04 صفحات من الصفحة 1 الى الصفحة 4

التمرين الأول:(7نقاط)

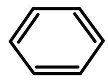
إماهـة 4g من ألسيـن (A) في وجـود وسيـط، تتطلب 1,8g من الماء وينتـج مركبا مستقرًا (B) صيغتـه العامـة $C_nH_{2n}O$.

1) أكتب التفاعل الحادث واذكر الوسيط المستعمل.

2) جد الصيغة نصف المفصلة للألسين (A) وللمركب (B).

3) نجري على الألسين (A) سلسلة التفاعلات الكيميائية التالية:

$$1/ \quad (A) + H_2 \xrightarrow{Pd} (C)$$

2/ (C) +  $\xrightarrow{H_2SO_4} (D)$

$$3/ \quad (D) + HNO_3 \xrightarrow{?} (E)_{(Para)} + H_2O$$

$$4/ \quad (E) \xrightarrow[HCl]{Fe} (F) + 2H_2O$$

$$5/ \quad (F) + Cl_2 \xrightarrow{UV} (G) + HCl$$

$$6/ \quad (G) + Mg \xrightarrow{R\text{-}O\text{-}R} (H)$$

$$7/ \quad (H) + CO_2 \xrightarrow{H_2O} (I) + MgCl(OH)$$

أ- جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (C) , (D) , (E) , (F) , (G) , (H) , (I).

ب- ما هو الوسيط المستعمل في التفاعل رقم 3 .

جـ- بلمرة المركب (I) تعطي البولمير P.

- أعط صيغة البوليمير P.

- أحسب الكتلة المولية المتوسطة للبولمير P علمًا أن درجة البلمرة n = 1442.

تعطى الكتل الذرية بالـ (g/mol): H :1 , O :16 , N :14 , C :12

د- يمكن الحصول على المركب (D) بتعويض المركب (C) بمركب آخر مع تغيير الوسيط.

- اكتب التفاعل الحادث.

4) اكتب ما يلي:

أ- التفاعلات التي تسمح بتحضير المركب (B) انطلاقًا من المركب (C) و كواشف كيميائية أخرى.

ب- تفاعل واحد يسمح بالحصول على المركب (F) انطلاقًا من المركب (I).

5) إليك سلسلة التفاعلات التالية:

$$(F) + CH_3-C(=O)Cl \longrightarrow (J)$$

$$(J) \xrightarrow[2/H_2O]{1/LiAlH_4} (K)$$

أ- ما هي الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (J) و (K).

ب- ما طبيعة المركب (J)؟

التمرين الثاني:(6 نقاط)

I- يحتوي ثنائي غليسريد (DG) على 14,134% من الأكسيجين، ويتكون من الحمض الدهني (A) والحمض الدهني (B).

1) جد الكتلة المولية لثنائي الغلسيريد (DG).

2) الحمض الدهني (A) له قرينة حموضة I_a=220.48.

أ- احسب الكتلة المولية للحمض الدهني (A).

ب- استنتج الصيغة نصف مفصلة للحمض الدهني (A) علمًا أن رمزه $Cn :1\Delta^9$.

3) يمكن لـ (DG) أن يتحلل مائيًا في وسط حمضي أو بفعل انزيم وفق التفاعل الكيميائي التالي:

$$(DG) + ... H_2O \longrightarrow (A) + (B) + (C)$$

أ- وازن التفاعل السابق مبينًا صيغة المركب (C).

ب- احسب عدد الروابط المضاعفة التي يحتويها (DG) علمًا أن قرينة يوده I_i =44,88.

جـ- استنتج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني (B).

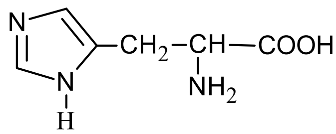
د- اكتب الصيغة نصف المفصلة لـ (DG) حيث (A) في الموضع β.

4) إذا علمت أن عينة من زيت نباتي تحتوي 80% من ثنائي الغليسريد (DG) و10% من الحمض الدهني (A) و10% من الحمض الدهني (B).

- أحسب قرينة تصبن هذه العينة $I_{S(\text{العينة})}$.

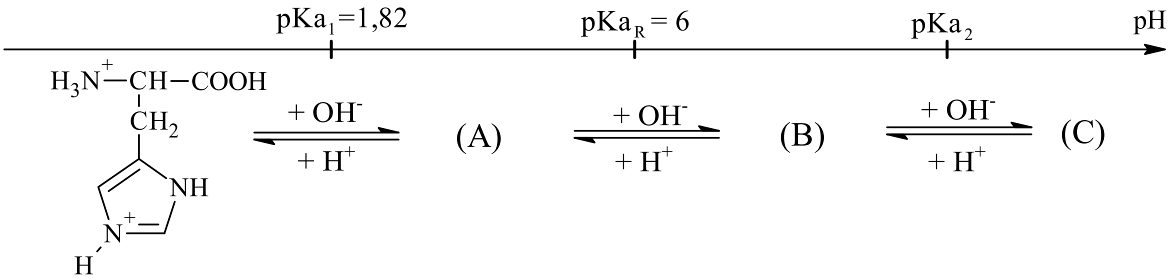
يعطى بالـ (g/mol) M_I=127 , M_K=39 , M_H=1 , M_C=12 , M_O=16

II- لديك الأحماض الأمينية التالية:

$HOOC-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ غلوتاميك (Glu)($pH_i = 3,22$) pKa1=2,19 , pKa2=9,67 pKaR=4,25	 هيستيدين (His) ($pH_i = 7,58$)	$CH_3-CH(NH_2)-COOH$ ألانين (Ala)($pH_i = 6$) pKa1=2,34 , pKa2=9,6

1) صنّف الحمض الاميني الـ (His).

2) يتأيّن الحمض الأمين هيستيدين (His) عند تغير الـ pH من 1 إلى 13 وفق المخطط الآتي:



أ- أكتب الصيغ الأيونية (A) و (B) و (C).

ب- استنتج قيمة pka_2.

3) نضع مزيجا من الأحماض الأمينية (Glu ، His ، Ala) في جهاز الهجرة الكهربائية عند $pH = 6$.

أ- حدّد بالرسم مواقع هذه الأحماض الأمينية بعد الهجرة.

ب- ما هي الصيغة الأيونية التي يهاجر بها الحمض الأميني هيستيدين (His) عند $pH = 6$.

التمرين الثالث: (7 نقاط)

I- يتفاعل غاز النشادر مع أوكسيد النيتروز عند 25°C وفق التفاعل التالي:

$$NH_{3\,(g)} + \frac{3}{2}N_2O_{(g)} \longrightarrow 2N_{2\,(g)} + \frac{3}{2}H_2O_{(l)} \;............\; \Delta H^0_r$$

1) أحسب أنطالبي التفاعل ΔH°_r علما أن :

$$1)\quad NH_{3\,(g)} + \frac{3}{4}O_{2\,(g)} \longrightarrow \frac{1}{2}N_{2\,(g)} + \frac{3}{2}H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^0_1 = -382,75\ kJ.mol^{-1}$$

$$2)\quad N_2O_{(g)} + H_{2\,(g)} \longrightarrow N_{2\,(g)} + H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^0_2 = -367,4\ kJ.mol^{-1}$$

$$3)\quad H_{2\,(g)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^0_3 = -286\ kJ.mol^{-1}$$

2) استنتج أنطالبي تشكيل غاز النشادر NH_3 .

3) أحسب الفرق $\Delta H^0_r - \Delta U$ عند 25°C . يعطى: $R = 8,314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

4) أحسب طاقة الرابطة N-H في جزيء $NH_{3(g)}$:

يعطى: $E_{(H-H)} = 436\ kJ.mol^{-1}$; $E_{(N\equiv N)} = 945\ kJ.mol^{-1}$

5) أحسب أنطالبي التفاعل (1) ΔH_1 عند 110°C :

يعطى:

$\Delta H^0_{vap}(H_2O_{(l)}) = 44\ kJ.mol^{-1}$

المركب	$NH_{3(g)}$	$N_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$H_2O_{(g)}$
$Cp\ (J.mol^{-1}.K^{-1})$	29,72	27,84	34,7	75,2	38,2

II- يحتوي مسعر حراري سعته الحرارية $C_{cal}= 418\ J.K^{-1}$ على $m_1= 200g$ ماء عند درجة حرارة $T_1=20°C$ ، نضيف إلى المسعر قطعة جليد كتلتها $m_2= 40g$ و درجة حرارتها $T_2= -5°C$.

درجة حرارة المزيج عند التوازن $T_f= 8°C$.

1) بَيّن أن عبارة الحرارة النوعية لانصهار الجليد L_{fus} تعطى كما يلي:

$$L_{fus} = -\frac{(C_{cal} + m_1.c_e)(T_f - T_1) + m_2.c_{glace}(273 - T_2) + m_2.c_e(T_f - 273)}{m_2}$$

2) أحسب L_{fus} بـ (J/g) .

3) أحسب ΔH^0_{fus} ثم اكتب تفاعل انصهار الجليد موضحا أمامه قيمة ΔH^0_{fus}

يعطى: $M_{(H)} = 1\ g.mol^{-1}$. $M_{(O)} = 16\ g.mol^{-1}$. $c_{glace} = 2,1\ J.g^{-1}.K^{-1}$. $c_e = 4,18\ J.g^{-1}.K^{-1}$

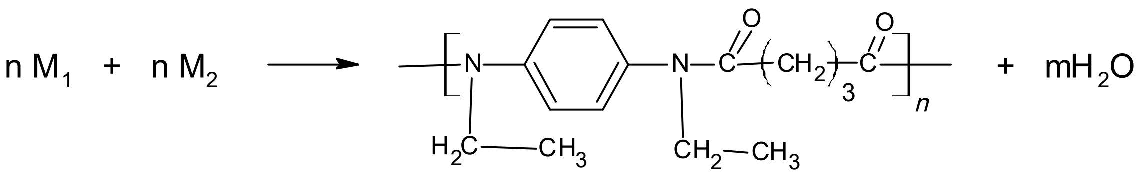
انتهى الموضوع الاول--

الموضوع الثاني

يحتوي الموضوع الثاني على 04 صفحات من الصفحة 5 الى الصفحة 8

التمرين الأول: (5 نقاط)

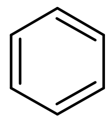
يتكون بوليمير P من مونوميرين M_1 و M_2 حسب التفاعل التالي:



لتحديد الصيغة نصف المفصلة لكل من المونوميرين M_1 و M_2 نقوم بسلسلة التفاعلات التالية:

$$A \xrightarrow[H_2O]{LiAlH_4} B$$

$$B + PCl_5 \longrightarrow C + POCl_3 + HCl$$

 $+ Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} D + HCl$

$$D + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} E + H_2O$$

$$E \xrightarrow{Fe/HCl} F$$

$$F + C \longrightarrow G + HCl$$

$$G + C_2H_5-NH_2 \longrightarrow M_1 + HCl$$

1) جد الصيغ نصف المفصلة للمركبات A، B، C، D، E، F، G، M_1 و M_2 . علما أن A مركب عضوي أكسجيني يتفاعل مع DNPH و يتأثر بكاشف طولنس و كثافته البخارية d=1,517.

2) أكتب مقطعا من البوليمير P يتكون من وحدتين بنائيتين.

3) أحسب درجة البلمرة للبوليمير P اذا كانت الكتلة المولية المتوسطة $M_p = 130000 g/mol$

تعطى الكتل الذرية بالـ (g/mol): $H:1$, $O:16$, $N:14$, $C:12$

التمرين الثاني: (5 نقاط)

يتكون زيت نباتي من 60% من ثلاثي غليسريد متجانس TG و36% من ثنائي غليسريد غير متجانس DG و4% من حمض دهني AG_1 حيث TG و DG تتكون من الاحماض الدهنية AG_1، AG_2 و AG_3 لهم نفس عدد ذرات الكربون.

1) AG_1 : حمض دهني مشبع له كتلة مولية $M_{AG_1} = 284 g.mol^{-1}$.

- استنتج صيغته

2) AG_2 : أكسدته ببرمنغنات البوتاسيوم بوجود حمض الكبريت تعطي مول من حمض أحادي الوظيفة يعدل 1.58g منه ب 20mL من NaOH (0.5M)، ومول من حمض كربوكسيلي ثنائي الوظيفة.
- جد صيغته

3) AG_3 : أكسدته ببرمنغنات البوتاسيوم بوجود حمض الكبريت تعطي حمض كربوكسيلي أحادي الوظيفة يتفاعل مع الايثانول C_2H_5-OH فيتشكل مركب كتلته المولية $144g.mol^{-1}$ وحمضين ثنائي الوظيفة أحدهما نسبة الأكسجين فيه 34.04%.

أ- اكتب الصيغتين المحتملتين للحمض الدهني AG_3 .

ب- إذا علمت أن الحمض الدهني AG_3 يحتوي رابطة مضاعفة في ذرة الكربون رقم 9. استنتج رمزه

4) لتعيين الصيغ نصف المفصلة لكل من TG و DG قمنا بحساب قرائن الاستر واليود لها فكانت النتائج مدونة في الجول التالي:

الغليسيريد	قرينةالاستر	قرينة اليود
TG	191,34	86,78
DG	180,06	81,67

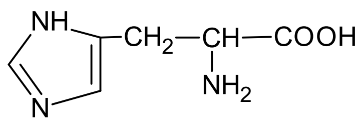
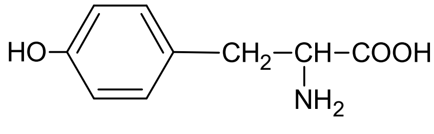
- أكتب الصيغة نصف المفصلة ل TG و الصيغ نصف المفصلة الممكنة لـ DG.

5) أحسب قرينة التصبن وقرينة الحموضة للزيت النباتي.

$C:12g.mol^{-1};\ H:1g.mol^{-1};\ O:16g.mol^{-1};\ Na:23g.mol^{-1};\ K:39g.mol^{-1};\ I:127g.mol^{-1}$

التمرين الثالث: (5 نقاط)

أعطى التحلل المائي لرباعي الببتيد (X) في وجود انزيم مناسب الأحماض الأمينية الموضحة في الجدول التالي:

الحمض الاميني	صيغته	pKa_1	pKa_2	pKa_R	pH_i
الهستدين		1.82	9.17	6.00	
حمض الاسبارتيك	$HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	؟	9.60	3.66	2.77
الايزولوسين	$H_3C-CH_2-CH(CH_3)-HC(NH_2)-COOH$	2.36	9.68	///	
التيروزين		2.20	9.11	10.07	

- يتفاعل الحمض الأميني الأول (الذي لديه مجموعة NH_2-حرة) مع كاشف كزانتوبروتييك.
- تعدل كتلة قدرها 13.3g من الحمض الاميني الثاني بـ 8g من $NaOH$
- يحتوي الحمض الأميني الرابع (الذي لديه مجموعة $COOH-$ حرة)على ذرتي كربون لا تناظريتين.

1) استنتج الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد وأذكر اسمه.

2) أكتب صيغة هذا الببتيد عند $pH=1$ و $pH=13$.

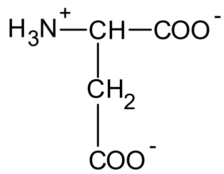
3) يتأين حمض الأسبارتيك تبعا لقيم pH الوسط:

أ- أكتب الصيغ الأيونية لحمض الأسبارتيك عند تغير ال pH من 1 إلى 12

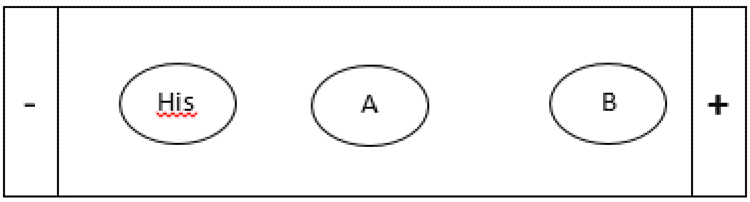
ب- أحسب الـ pKa_1 لحمض الأسبارتيك.

ج-حدد صيغ حمض الأسبارتيك عند $pH=5,66$

د- حدد مجال الـ pH الذي يهجر فيه حمض الأسبارتيك فقط على الشكل التالي:



4) وضع مزيج من ثلاث أحماض أمينية المكونة للببتيد السابق (X) في جهاز الهجرة الكهربائية، أجري بعد ذلك الفصل عند $pH=5,66$ ، نتائج الفصل موضحة على شريط الهجرة الكهربائية التالي:

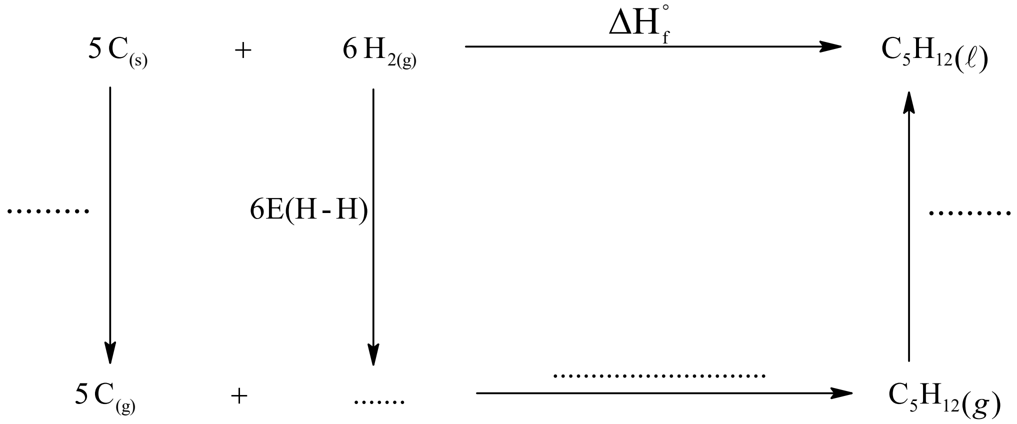


- جد صيغة كل من الحمضين الاميني A وB مع التعليل.

$C:12g.mol^{-1};\quad H:1g.mol^{-1};\quad O:16g.mol^{-1};\quad Na:23g.mol^{-1}$

التمرين الرابع: (05 نقاط)

لديك مخطط تشكل البنتان السائل التالي:



1) أكمل المخطط السابق.

2) أُحسب قيمة أنتالبي تشكل البنتان السائل $\Delta H_f^\circ(C_5H_{12(\ell)})$.

يعطى: $\Delta H_{sub}^\circ(C_{(s)}) = 717\,KJ.mol^{-1}$

$\Delta H_{vap}^\circ(C_5H_{12}) = 26{,}6\,KJ.mol^{-1}$

الرابطة	C-C	C-H	H-H
$E(kJ.mol^{-1})$	348	413	436

3) يحترق البنتان السائل احتراقا تاما عند 25°C:

أ) أكتب معادلة الاحتراق التام للبنتان السائل عند 25°C.

ب) أُحسب أنتالبي الاحتراق التام $\Delta H_{comb}^\circ(C_5H_{12(\ell)})$ للبنتان السائل عند 25°C.

يعطى:

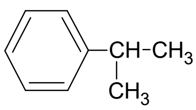
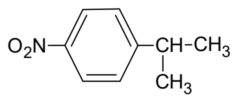
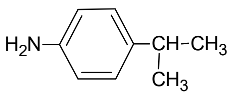
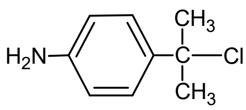
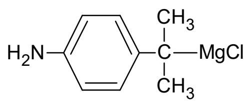
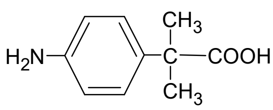
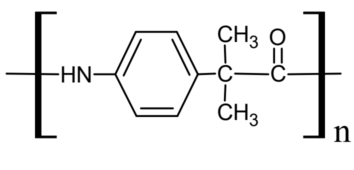
$$\Delta H_f^\circ(H_2O_{(\ell)}) = -286\,kJ/mol \quad ; \quad \Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) = -393\,kJ/mol$$

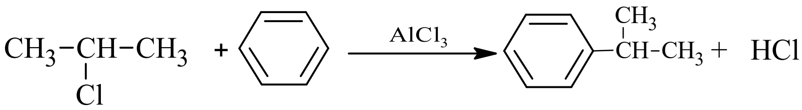
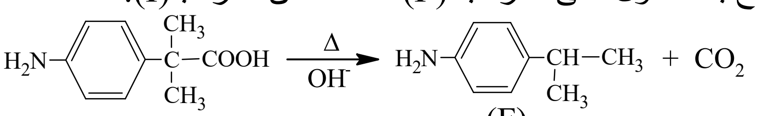
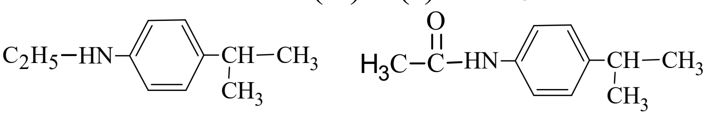
ج) أُحسب أنتالبي الاحتراق للبنتان عند 80°C.

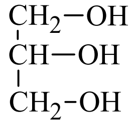
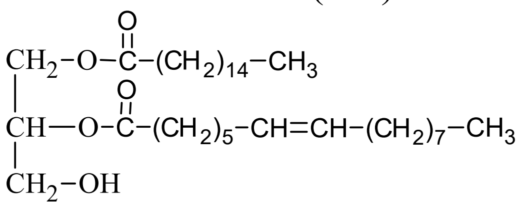
يعطى: درجة غليان البنتان السائل: T(eb) = 35°C

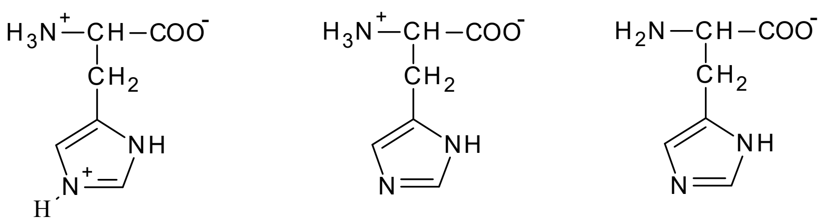
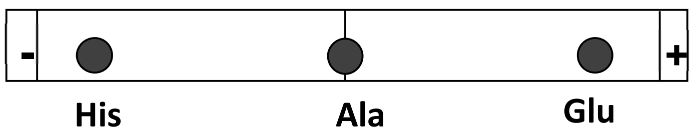
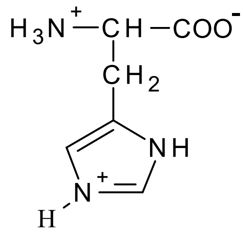
المركب	$C_5H_{12(\ell)}$	$C_5H_{12(g)}$	$O_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(\ell)}$
$Cp(J.K^{-1}.mol^{-1})$	166,91	122,88	29,5	37,20	75,24

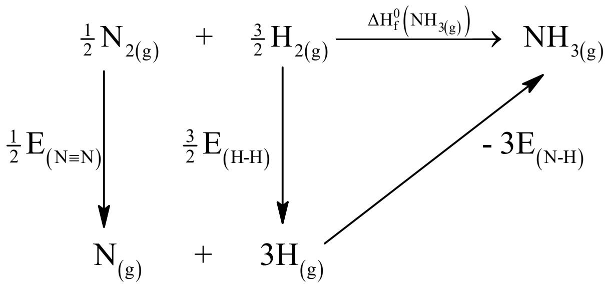
انتهى الموضوع الثاني---

عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
التمرين الأول: (7نقاط) 1) التفاعل الحادث: $C_nH_{2n-2} + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{Hg^{++}} C_nH_{2n}O$	0.25x2	**0.50**
2) إيجاد (n): $C_nH_{2n-2} \xrightarrow{\text{تتفاعل مع}} H_2O$ $M_{(A)}=(14n-2)g \xrightarrow{\text{تتفاعل مع}} 18g$ $4g \xrightarrow{\text{تتفاعل مع}} 1.8g$ $M_{(A)}= \frac{18\times4}{1.8} = 40\ g/mol$ $14n-2 = 40 \Rightarrow n=3$ الصيغة المجملة لـ (A): C_3H_4 الصيغة المجملة لـ (B): C_3H_6O الصيغة نصف المفصلة لـ (A): $CH_3\text{-}C\equiv CH$ الصيغة نصف المفصلة لـ (B): $CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3$	0.5 0.5 0.25	**1.25**
3) أ- الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (C) , (D) , (E) , (F) , (G) , (H) , (I). **(C):** $CH_3\text{-}CH{=}CH_2$ **(D):**  **(E):**  **(F):**  **(G):**  **(H):**  **(I):**  ب- هو الوسيط المستعمل في التفاعل رقم 3/: حمض الكبريت المركز $H_2SO_{4\ conc}$ جـ- الصيغة العامة لـ P.  - حساب الكتلة المولية المتوسطة للبوليمر P: $n=\frac{M_{Poly}}{M'}$ $M' = M_{C_{10}H_{11}ON} = 161\ g/mol$ $M_{Poly} = n\times M' = 1442\times161 = 232162\ g/mol$ حيث M' الكتلة المولية للوحدة البنائية	0.25x7 0.25 0.25 0.25x2	**3.25**

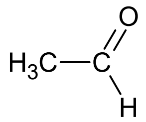
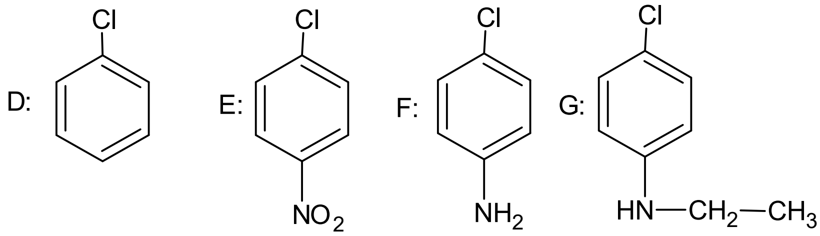
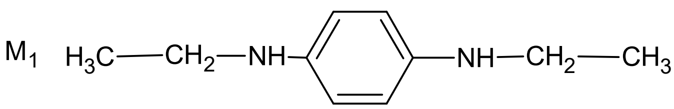
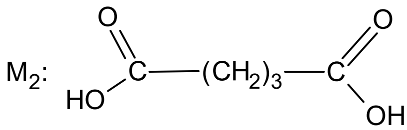
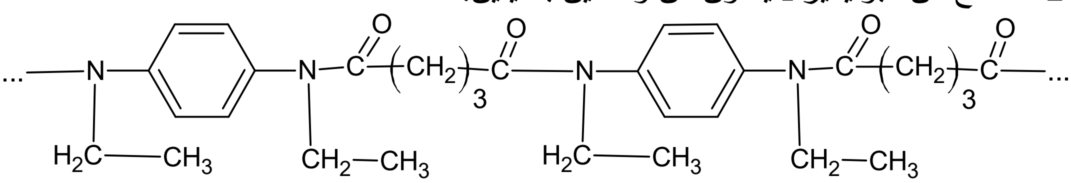
عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
د- الصيغة نصف المفصلة لهذا المركب: $CH_3-CH(Cl)-CH_3$ - التفاعل الحادث:		
	0.5	
4) أ- التفاعلات التي تسمح بتحضير المركب (B) انطلاقًا من المركب (C). $(\mathbf{C})\ CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$	0.25x2	1.25
$CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} (\mathbf{B})\ CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3$	0.25	
ب- تفاعل يسمح بالحصول على المركب (F) انطلاقًا من المركب (I).  (I) (F)	0.50	
5) أ- الصيغ نصف المفصلة للمركبات: (J) و (K).  (K) (J)	0.25x2	0.75
ب- المركب (J): أميد أحادي الاستبدال.	0.25	
التمرين الثاني:(6 نقاط) **I-** 1) الكتلة المولية لثنائي الغلسيريد (DG). $M_{(DG)}(g/mol) \longrightarrow 100\%$ $5M_{(O)}(g/mol) \longrightarrow 14,134\%$		0.25
$M_{(DG)} = \dfrac{100 \times 5M_{(O)}}{14,134} = 566\,(g/mol)$	0.25	
2) أ- الكتلة المولية لـ (A). $M_{(A)}(g/mol) \longrightarrow M_{(KOH)}(g/mol)$ $1g \longrightarrow I_S.10^{-3}g$ $M_{(A)} = \dfrac{M_{(KOH)}}{I_S.10^{-3}} = \dfrac{56}{220,48 \times 10^{-3}} = 254\ g/mol$	0.25	0.75
ب- الصيغة نصف مفصلة لـ (A). $M_{(A)} = M_{(C_nH_{2n-2}O_2)} = 14n + 30 = 254 \Rightarrow n = \dfrac{254-30}{14} = 16$	0.25	
$CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7COOH$	0.25	

عناصر الإجابة	العلامة	
	مجزأة	مجموع
3) أ- كتابة التفاعل مبينًا صيغة المركب (C). $(DG) + 2\,H_2O \longrightarrow (A) + (B) +$  (C)	0.25	1.50
ب- عدد الروابط التي يحتويها (DG). $M_{(DG)}\,(g/mol) \longrightarrow xM_{(I_2)}\,(g/mol)$ $100g\,(DG) \longrightarrow I_i g$ $x=\dfrac{I_i \times M_{(DG)}}{100\times M_{(I_2)}}=\dfrac{44,88\times 566}{100\times 254}=1$	0.25	
جـ- الصيغة العامة لـ (B) و صيغته نصف المفصلة. بما أن (DG) يحتوي على رابطة مزدوجة واحدة فقط والحمض الدهني (A) يحتوي على رابطة مزدوجة واحدة فإن الحمض الدهني (B) مشبع وصيغته العامة من الشكل $C_nH_{2n}O_2$.	0.25	
من تفاعل التحليل المائي لـ (DG) $M_{(DG)}+2M_{(H_2O)} = M_{(A)} + M_{(B)} + M_{(Glycérol)}$ $M_{(B)} = M_{(C_nH_{2n}O_2)} = M_{(DG)}+2M_{(H_2O)} - M_{(A)} - M_{(Glycérol)}$ $M_{(C_nH_{2n}O_2)} = 566+2\times 18-254-92$ $14n+32=256 \Rightarrow n=16$	0.25	
الصيغة نصف مفصلة لـ (B) $B\left(C_{16}H_{32}O_2\right) \Rightarrow CH_3\text{-}\left(CH_2\right)_{14}\text{-}COOH$	0.25	
د- الصيغة نصف المفصلة لـ (DG). 	0.25	
4) قرينة تصبن هذه العينة $I_{S(\text{العينة})}$ $I_{S(\text{العينة})} = I_{S(DG)}\cdot\dfrac{80}{100} + I_{S(A)}\cdot\dfrac{10}{100} + I_{S(B)}\cdot\dfrac{10}{100}$	0.25	1.00
- حساب قرينة تصبن الحمض الدهني (B) $M_{(B)}\left(g/mol\right) \longrightarrow M_{(KOH)}\left(g/mol\right)$ $1g \longrightarrow I_S.10^{-3}g$ $I_{S(B)} = I_{a(B)} = \dfrac{M_{(KOH)}}{M_{(B)}.10^{-3}} = \dfrac{56}{256\times 10^{-3}} = 218.75$	0.25	

عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
- حساب قرينة تصبن (DG). $M_{(DG)}(g/mol) \longrightarrow 2M_{(KOH)}(g/mol)$ $1g \longrightarrow I_S.10^{-3}g$ $I_{S(DG)} = \frac{2M_{(KOH)}}{M_{(DG)}.10^{-3}} = \frac{2\times 56}{566\times 10^{-3}} = 197.88$	0.25	
علمًا أن : $I_{S(A)} = I_{a(A)} = 220.48$ $I_{S(العينة)} = \frac{80}{100}\times 197.88 + \frac{10}{100}\times 220.48 + \frac{10}{100}\times 218.75$ $I_{S(العينة)} = 202,22$	0.25	
II- 1) تصنيف الحمض الأميني His: حمض أميني قاعدي (يصنف كذلك حلقي غير عطري)	0.25	**0.25**
2) أ- الصيغ الأيونية: A B C  ب- استنتاج قيمة pka_2: $pH_i = \frac{pKa_2 + pKa_R}{2}$ $pKa_2 = 2pH_i - pKa_R = 9,16$	0.25x3 0.25x2	**1.25**
3) أ- نتائج الهجرة الكهربائية عند $pH = 6$: 	0.25x3	**1.00**
ب- الصيغة الأيونية التي يهاجر بها الحمض الأميني هيستيدين (His) عند $pH = 6$: A : 	0.25	

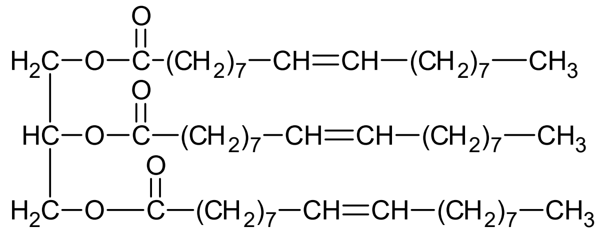
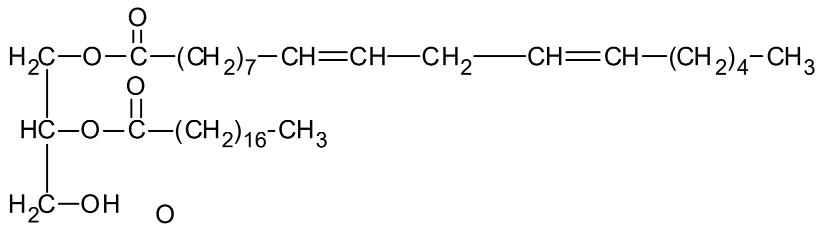
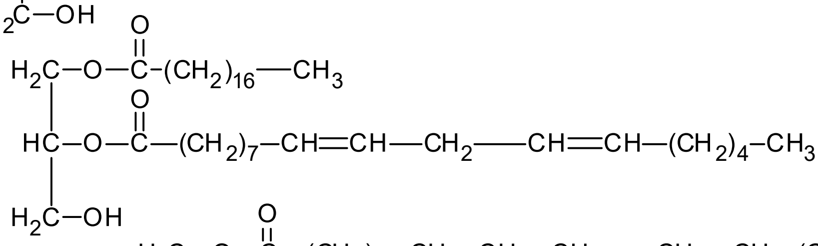
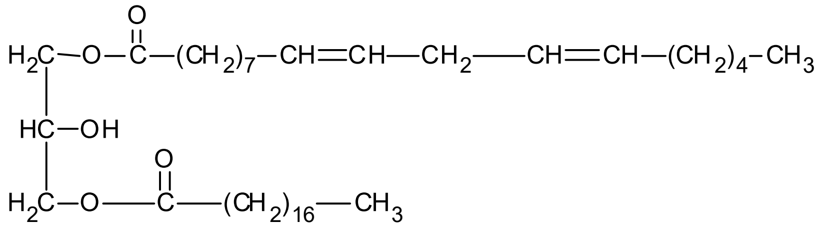
عناصر الإجابة	العلامة	
	مجزأة	مجموع
التمرين الثالث:(07 نقاط)		
1) حساب ΔH_r°:		
$\Delta H_r^\circ = \Delta H_1^\circ + \frac{3}{2}\Delta H_2^\circ - \frac{3}{2}\Delta H_3^\circ$	0.25	**0.75**
$\Delta H_r^\circ = -382,75 + \left[\frac{3}{2}\times(-367,4) - \frac{3}{2}\times(-286)\right]$		
$\Delta H_r^\circ = -504,85\ kJ/mol$	0.50	
2) حساب $\Delta H_f^\circ(NH_{3(g)})$ من التفاعل (1)		
$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H^\circ_{f(Produits)} - \sum \Delta H^\circ_{f(Réactifs)}$		
$\Delta H_1^\circ = \frac{1}{2}\Delta H_f^\circ(N_{2(g)}) + \frac{3}{2}\Delta H_f^\circ(H_2O_{(\ell)}) - \Delta H_f^\circ(NH_{3(g)}) - \frac{3}{2}\Delta H_f^\circ(O_{2(g)})$	0.25	**0.75**
$\Delta H_f^\circ(NH_{3(g)}) = \frac{3}{2}\Delta H_f^\circ(H_2O_{(\ell)}) - \Delta H_1^\circ$		
$\Delta H_f^\circ(NH_{3(g)}) = \frac{3}{2}\times(-286) - (-382) = -46,25 KJ/mol$	0.50	
3) حساب الفرق $\Delta H - \Delta U$:		
$\Delta H_r^0 - \Delta U = \Delta n_g \times R \times T$	0.25	**0.75**
$\Delta n_g = 2 - (1 + \frac{3}{2}) = -\ 0,5\ mol$	0.25	
$\Delta H_r^0 - \Delta U = -0,5 \times 8,314 \times 298 = -1,239\ kJ/mol$	0.25	
4) حساب أنطالبي تشكل الرابطة $\Delta H^0_{f(N-H)}$:		**1.25**
	0.75	
حيث : $\Delta H^\circ_{f(N-H)} = -\ \Delta H^\circ_{d(N-H)}$		
$\Delta H^\circ_{f(NH_{3(g)})} = \frac{1}{2}E_{(N\equiv N)} + \frac{3}{2}E_{(H-H)} - 3E_{(N-H)}$	0.25	
$E_{(N-H)} = \dfrac{\frac{1}{2}E_{(N\equiv N)} + \frac{3}{2}E_{(H-H)} - \Delta H^\circ_{f(NH_{3(g)})}}{3}$		
$E_{(N-H)} = \dfrac{\frac{1}{2}(945) + \frac{3}{2}(436) - (-46,25)}{3}$		
$E_{(N-H)} = 390,91 kJ.mol^{-1}$	0.25	

عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
5- حساب ΔH_r° عند 110°C: $\Delta H_{383} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{373} \Delta Cp \times dT + \frac{3}{2}\Delta H_{vap(H_2O_{(\ell)})} + \int_{373}^{383} \Delta Cp' \times dT$		
$= \Delta H^\circ_{298} + \Delta Cp(373-298) + \frac{3}{2}\Delta H_{vap(H_2O_{(\ell)})} + \Delta Cp'(383-373)$	0.25	1.50
$\Delta Cp = \sum Cp(\text{Produits}) - \sum Cp(\text{Réactifs})$	0.25	
$= \left[\frac{1}{2}Cp(N_{2(g)}) + \frac{3}{2}Cp(H_2O_{(\ell)})\right] - \left[Cp(NH_{3(g)}) + \frac{3}{4}Cp(O_{2(g)})\right]$	0.25	
$= \left[\left(\frac{1}{2}\times 27,84\right) + \left(\frac{3}{2}\times 75,2\right)\right] - \left[29,72 + \left(\frac{3}{4}\times 34,7\right)\right] = 70,97\text{J/mol.K}$	0.25	
$\Delta Cp' = \left[\frac{1}{2}Cp(N_{2(g)}) + \frac{3}{2}Cp(H_2O_{(g)})\right] - \left[Cp(NH_{3(g)}) + \frac{3}{4}Cp(O_{2(g)})\right]$ $= \left[\left(\frac{1}{2}\times 27,84\right) + \left(\frac{3}{2}\times 38,2\right)\right] - \left[29,72 + \left(\frac{3}{4}\times 34,7\right)\right] = 15,47\text{J/mol.K}$	0.25	
$\Delta H_{373} = -382,75 + 70,97\times(373-298)\times 10^{-3} + \frac{3}{2}\times 44 + 15,47\times(383-373)\times 10^{-3}$ $\Delta H_{373} = -311,27 kJ/mol$	0.25	
II- 1- إثبات علاقة L_{fus} : $\sum Q_i = 0 \qquad Q_{cal} + Q_1 + Q_{fus} + Q_2 + Q_3 = 0$ $Q_{cal} = C_{cal}(T_f - T_1) \qquad Q_1 = m_1 \times c_{eau} \times (T_f - T_1) \qquad Q_{fus} = m_{glace} L_{fus}$ $Q_2 = m_2 \times c_{glace} \times (273 - T_2) \qquad Q_3 = m_2 \times c_{eau} \times (T_f - 273)$	0.25	0.50
$(C_{cal} + m_1\times c_{eau})\times(T_f - T_1) + m_{glace}L_{fus} + m_2\times c_{glace}\times(273-T_2) + m_2\times c_{eau}\times(T_f - 273) = 0$ $L_{fus} = -\frac{(C_{cal} + m_1\times c_{eau})\times(T_f - T_1) + m_2\times c_{glace}\times(273-T_2) + m_2\times c_{eau}\times(T_f-273)}{m_{glace}}$	0.25	
2- حساب L_{fus} : $L_{fus} = -\frac{(418+200\times 4,18)\times(281-293) + 40\times 2,1\times(273-268) + 40\times 4,18\times(281-273)}{40}$ $L_{fus} = 332,26\ J/g$	0.25	0.25
3- حساب ΔH^0_{fus} $\Delta H^0_{fus} = \frac{Q_{fus}}{n} = \frac{m_{glace}.L_{fus}}{n} \ , \ n_{glace} = \frac{m_{glace}}{M_{H_2O}}$ $\Delta H^0_{fus} = \frac{M_{H_2O}.m_{glace}.L_{fus}}{m_{glace}} = M_{H_2O}.L_{fus} = 18\times 332.26$	0.25	0.75
$\Delta H^0_{fus} = 5.98\text{kJ.mol}^{-1} \simeq 6\ \text{kJ.mol}^{-1}$	0.25	
- كتاب تفاعل انصهار الجليد $H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$ .... $\Delta H_{fus} = 6\ \text{kJ.mol}^{-1}$	0.25	

العلامة		عناصر الإجابة
مجزأة	مجزأة	
		التمرين الأول:(05 نقاط)
	0,25	1- ايجاد الصيغ نصف المفصلة للمركبات A،B،C،D،E،F،G، M_1 و M_2 : A مركب عضوي أكسجيني يتفاعل مع DNPH و يتأثر بكاشف طولنس اذن هو **ألدهيد**
	0,25	و كثافته البخارية d=1.517 $\left.\begin{matrix} M = d\times 29 \\ M = 1.517\times 29 \end{matrix}\right\} \Rightarrow \boxed{M = 44\text{g/mol}}$
3,75	0,25	$\left.\begin{matrix} M = 44\text{g/mol} \\ M = 14n+16 \end{matrix}\right\} \Rightarrow n = 2$
	0,50	الصيغة نصف المفصلة لـ A هي:  و منه:
	0,25 x 6	B: $H_3C—CH_2—OH$ C: $H_3C—CH_2—Cl$ 
	0,50	
	0,50	
0,50	0,50	2- مقطع من البوليمير P يتكون من وحدتين بنائيتين: 
	0,25	3- حساب درجة البلمرة : $n = \frac{M_p}{M_m}$
0,75		$M_m = (14\times2)+(12\times15)+(1\times20)+(16\times2)$
	0,25	$\boxed{M_m = 260g/mol}$
	0,25	$n = \frac{130000}{260} = 500$

عناصر الإجابة	العلامة	
	مجزأة	مجموع
التمرين الثاني:(05 نقاط)		
1) استنتاج صيغة الحمض الدهني AG_1 : $M_{AG_1} = 284$ g/mol $:C_nH_{2n}O_2$ $14n+32=284$		**0,50**
$n=\frac{284-32}{14}=18$	0,25	
الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني AG_1 : $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	0,25	
يمكن استعمال طريقة ثانية: $M_{AG_1} = 284$ g/mol $CH_3-(CH_2)_X-COOH$ $15 + 14x + 45 = 284$ $x=\frac{284-60}{14}=16$ الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني AG_1 : $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$		
2) إيجاد صيغة الحمض الدهني AG_2: أكسدة الحمض الدهني AG_2 ببرمنغنات البوتاسيوم بوجود حمض الكبريت المركز تعطي مول من حمض أحادي الوظيفة ومول من حمض ثنائي الوظيفة فهو يحتوي على رابطة مضاعفة واحدة ويمكن كتابة صيغته على الشكل التالي: $CH_3-(CH_2)_X-CH=CH-(CH_2)_y-COOH$ تحديد صيغة الحمض الأحادي الوظيفة:		**1,00**
1mol d'acide $\longrightarrow$ 1 mol de NaOH $M_{acide} \longrightarrow 40g$ $1,58\ g \longrightarrow 20\times10^{-3}\times0,5\times40$ $M_{acide}=\frac{1.58}{0.5\times20\times10^{-3}}=158\,g/mol$	0,25	
$CH_3-(CH_2)_X-COOH$ $15 + 14x + 45 = 158$ $x=\frac{158-60}{14}=7$	0,25	

<table>
<tr><th rowspan="2">عناصر الإجابة</th><th colspan="2">العلامة</th></tr>
<tr><th>مجزأة</th><th>مجموع</th></tr>
<tr><td>بما أن الحمض الدهني AG_1 والحمض الدهني AG_2 والحمض الدهني AG_3 لهم نفس عدد ذرات الكربون أي 18 ذرة كربون
$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_y-COOH$
$y=7$
الصيغة النصف المفصلة للحمض الدهني AG_2 هي:
$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
3) أ-الصيغتين المحتملتين للحمض الدهني AG_3
إيجاد صيغة الحمض أحادي الوظيفة
حساب كتلته :
$M_{AG}+M_{alcool}=M_{ester}+M_{eau}$
$M_{AG}=144-46+18=116gmol^{-1}$
$14n+32=116 \Rightarrow n=6$
$H_3C-(CH_2)_4-COOH$
$\frac{64}{34.04}=\frac{M_{AG'}}{100} \Rightarrow M_{AG'}=188gmol^{-1}$
$HOOC-(CH_2)x-COOH$
$x=\frac{188-90}{14}=7$
و منه صيغته هي: $HOOC-(CH_2)_7-COOH$</td><td>0,25
0,25
0,25</td><td>1,00</td></tr>
<tr><td>الصيغتين المحتملتين للحمض الدهني AG_3 :
$H_3C-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
$H_3C-(CH_2)_4-CH=CH-(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-COOH$
ب – رمز الحمض الدهني AG_3 هو: $C18:2\Delta^{9,12}$
4) تعيين الصيغة نصف مفصلة ل TG
حساب الكتلة المولية الجزئية
$\left\{\begin{matrix} M_{TG} \longrightarrow 3\times 56 \\ 1g \longrightarrow I_e\times 10^{-3} \end{matrix}\right\} \Rightarrow M_{TG}=\frac{3\times 56}{191,34\times 10^{-3}}$
$M_{TG}=878g/mol$
حساب عدد الروابط المضاعفة :
$\left\{\begin{matrix} M_{TG} \longrightarrow n\times 254 \\ 100g \longrightarrow I_i \end{matrix}\right\} \Rightarrow n=\frac{878\times 86,78}{254\times 100}$
$n=3$</td><td>0,25
0,25
0,25
0,25
0,25</td><td>2,50</td></tr>
</table>

عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
بما ان ثلا ثي الغليسريد متجانس اذن الصيغة نصف المفصلة لـ TG 	0,25	
الصيغ نصف المفصلة لـ DG حساب الكتلة المولية الجزيئية ل DG $\begin{cases} M_{DG} \longrightarrow 2\times 56 \\ 1g \longrightarrow I_e \times 10^{-3} \end{cases} \Rightarrow M_{DG} = \frac{2\times 56}{180,06\times 10^{-3}}$ $M_{DG} = 622 g/mol$	0,25	
حساب عدد الروابط المضاعفة $\begin{cases} M_{DG} \longrightarrow n\times 254 \\ 100g \longrightarrow I_i \end{cases} \Rightarrow n = \frac{622\times 81,67}{254\times 100}$ $n = 2$	0,25	
الصيغ نصف المفصلة الممكنة ل DG 	0,25	
	0,25	
	0,25	
حساب قرينة الحموضة I_a للحمض الدهني AG_1 $I_a = \frac{56\times 10^3}{284} = 197,18$ حساب قرينة تصبن الزيت $I_S = \frac{191,34\times 60}{100} + \frac{180,06}{100}\times 36 + \frac{197,18}{100}\times 4 = 187,51$	0,25	
قرينة الحموضة للزيت : $I_a = \frac{197,18}{100}\times 4 = 7,88$	0,25	

<table>
<tr><th rowspan="2">عناصر الإجابة</th><th colspan="2">العلامة</th></tr>
<tr><th>مجزأة</th><th>مجموع</th></tr>
<tr><td>

التمرين الثالث:(05 نقاط)

1) استنتاج الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد وذكر اسمه:

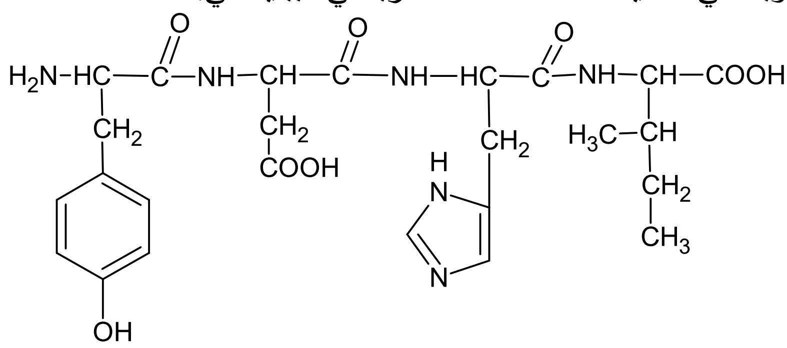
- الحمض الأميني الأول (NH_2– حرة): بما أنه يتفاعل مع كاشف كزانتوبروتييك فهو حمض أميني حلقي عطري وبالتالي هو التيروزين.
- الحمض الأميني الثاني:

$$\begin{cases} M \longrightarrow 2\times M_{NaOH} \\ 13.3g \longrightarrow 8g \end{cases} \Rightarrow M = 133 g.mol^{-1}$$

وهي الكتلة المولية لحمض الأسبارتيك.

- الحمض الأميني الرابع: بما أنه يحتوي على ذرتي كربون لا تناظريتين فهو الايزولوسين.
- ومنه فالحمض الأميني الثالث هو: الهستيدين

وبالتالي الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد هي:



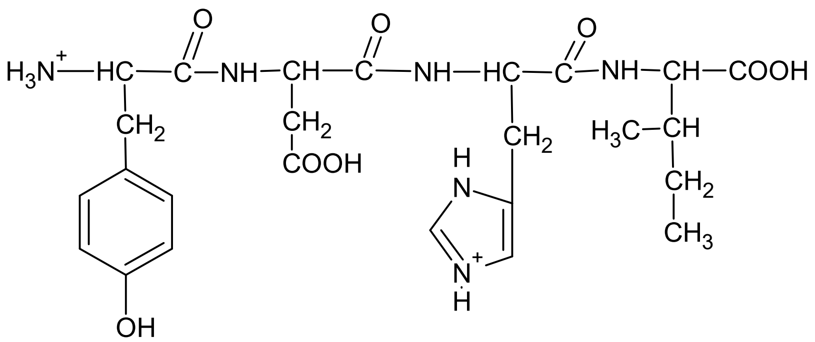
اسمه: تيروزيل أسبارتيل هيستيديل ايزولوسين.

</td><td>0,25
x
4

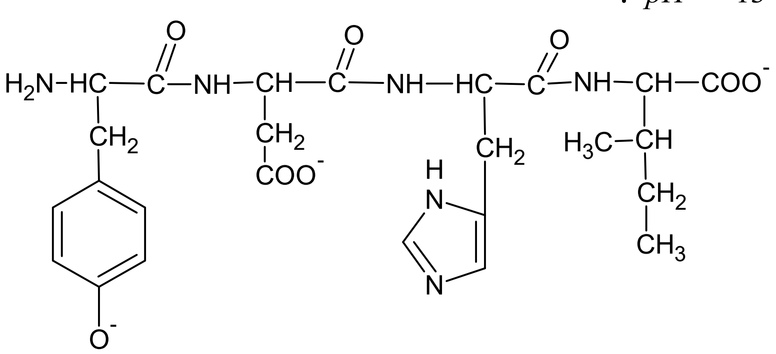
0,25</td><td>1,25</td></tr>
<tr><td>

2) كتابة صيغة الببتيد :

- عند $pH = 1$:

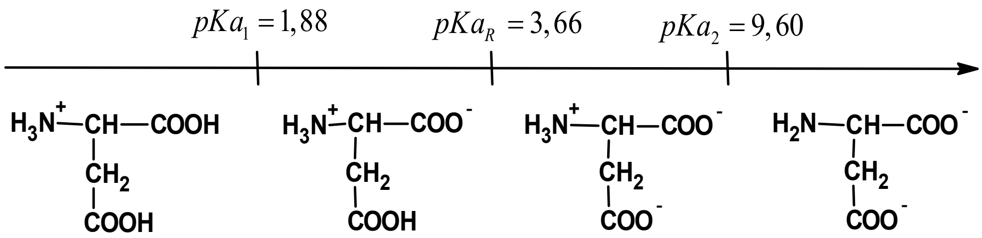
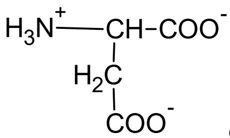
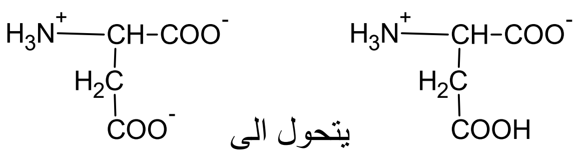


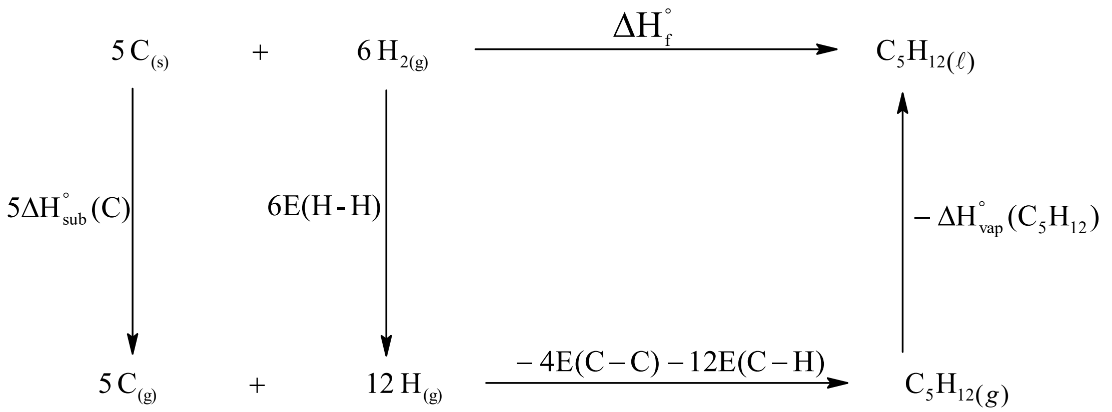
- $pH = 13$:



</td><td>0,50

0,50</td><td>1,00</td></tr>
</table>

عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
3) يتأين حمض الاسبارتيك تبعا لقيم pH الوسط: أ- كتاب الصيغ الأيونية لحمض الأسبارتيك عند تغير ال pH من 1 إلى 12: 	0,25 x 4	2,25
ب- حساب الـ pKa_1 لحمض الأسبارتيك: $pH_i = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2} \Rightarrow pKa_1 = 2pH_i - pKa_R$	0,25	
$pKa_1 = (2\times 2,77) - 3,66$ $pKa_1 = 1,88$	0,25	
ج- تحدد صيغ حمض الاسبارتيك عند $pH = 5.66$. 	0,25 x 2	
د- تحديد مجال ال pH الذي يهجر عنده حمض الأسبارتيك على شكل  فقط. $pH_i \prec pH \le pH_e = 6.63$	0,25	
4) أوجد صيغة كل من الحمضين الامينيين A وB مع التعليل: - ايجاد A: بما أنه بقي في خط الوسط عند $pH = 5.66$ فإن $pH = pH_{i_A}$ وبالتالي A هو التيروزين لأن: $pH_{i_{Tyr}} = \frac{pKa_1 + pKa_R}{2} \Rightarrow pH_{i_{Tyr}} = \frac{2.20 + 9.11}{2}$ $pH_{i_{Tyr}} = 5.66$	0,25	0,50
- ايجاد B: عند $pH = 5.66$ يوجد حمض الأسبارتيك في حالة توازن بين صيغتين:  • يتحول الى ... يهاجر نحو القطب الموجب. وبالتالي B هو حمض الأسبارتيك (لأن الايزولوسين يهاجر الى القطب السالب).	0,25	

عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
التمرين الرابع:(05 نقاط)		
1) إكمال المخطط:  	0,25 x 4	**1,00**
2) حساب قيمة أنتالبي تشكل البنتان السائل: $\Delta H^\circ_f(C_5H_{12(\ell)}) = 5\Delta H^\circ_{sub}(C) + 6E(H-H) - 4E(C-C) - 12E(C-H) - \Delta H^\circ_{vap}(C_5H_{12})$ $\Delta H^\circ_f(C_5H_{12(\ell)}) = 5\times(717) + 6\times(436) - 4\times(348) - 12\times(413) - 26,6$ $\Delta H^\circ_f(C_5H_{12(\ell)}) = -173,6\ Kj.mol^{-1}$	0,25 0,25 0,50	**1,00**
3) أ) معادلة الاحتراق التام للبنتان السائل عند 25°C: $C_5H_{12(\ell)} + 8\,O_{2(g)} \longrightarrow 5CO_{2(g)} + 6\,H_2O_{(\ell)}$	0,50	
ب) حساب أنتالبي الاحتراق للبنتان السائل عند 25°C: نطبق قانون Hess: $\Delta H^\circ_{comb} = \sum \Delta H^\circ_f(\text{Produits}) - \sum \Delta H^\circ_f(\text{Reactifs})$ $\Delta H^\circ_{comb} = \left[5\Delta H^\circ_f(CO_{2(g)}) + 6\Delta H^\circ_f(H_2O_{(\ell)})\right] - \left[\Delta H^\circ_f(C_5H_{12(\ell)}) + 8\Delta H^\circ_f(O_{2(g)})\right]$	0,25	**3,00**
$\Delta H^\circ_{comb} = \left[5\times(-393) + 6\times(-286)\right] - \left[(-173,6) + 8\times(0)\right]$		
$\Delta H^\circ_{comb} = -\,3507,4\ kJ.mol^{-1}$	0,50	
ج) حساب أنتالبي الاحتراق للبنتان عند 80°C. نطبق علاقة كيرشوف: $\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \Delta C_P \times dT$		
$\Delta H^\circ_{353} = \Delta H^\circ_{298} + \Delta C_P \times \Delta T - \Delta H^\circ_{vap}(C_5H_{12}) + \Delta C'_P \times \Delta T'$	0,25	
$\Delta C_P = \left[5C_P(CO_{2(g)}) + 6C_P(H_2O_{(\ell)})\right] - \left[C_P(C_5H_{12(\ell)}) + 8C_P(O_{2(g)})\right]$		
$\Delta C_P = \left[5\times(37,20) + 6\times(75,24)\right] - \left[(166,91) + 8\times(29,5)\right]$		
$\Delta C_P = 234,53 j.mol^{-1}.K^{-1}$	0,25	

عناصر الإجابة	العلامة مجزأة	العلامة مجموع
$\Delta T = 35 - 25$		
$\Delta T = 10\ K$	0,25	
$\Delta C'_P = \left[5C_P(CO_{2(g)}) + 6C_P(H_2O_{(\ell)})\right] - \left[C_P(C_5H_{12(g)}) + 8C_P(O_{2(g)})\right]$		
$\Delta C'_P = \left[5\times(37,20) + 6\times(75,24)\right] - \left[(122,88) + 8\times(29,5)\right]$		
$\Delta C'_P = 278,56\ j.mol^{-1}.K^{-1}$	0,25	
$\Delta T' = 80 - 35$		
$\Delta T' = 45\ K$	0,25	
$\Delta H^{\circ}_{353} = -\ 3507,4 + 234,53\times10^{-3}\times10 - 26,6 + 278,56\times10^{-3}\times45$		
$\Delta H^{\circ}_{353} = -3519,12\ kJ.mol^{-1}$	0,50	